

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C10M 107/34, 111/04, 171/00, C09K 5/04 // A3 (C10M 111/04, 105:38, 107:34), C10N 40:30		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/50499 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 12. November 1998 (12.11.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE98/01196 (22) Internationales Anmeldedatum: 29. April 1998 (29.04.98) (30) Prioritätsdaten: 197 19 132.0 7. Mai 1997 (07.05.97) DE 197 19 430.3 12. Mai 1997 (12.05.97) DE (71) Anmelder; (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): RWE-DEA AKTIENGESellschaft FÜR MINERALÖL UND CHEMIE [DE/DE]; Überseering 40, D-22297 Hamburg (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FAHL, Jörg [DE/DE]; Vogteistrasse 47, D-21079 Hamburg (DE). PIPE, David, F. [DE/DE]; Dorotheenstrasse 56, D-22301 Hamburg (DE). KNICKMEYER, Reiner [DE/DE]; Beim Schlump 23, D-20144 Hamburg (DE). (74) Anwalt: SCHUPFNER, Gerhard, D.; Müller, Schupfner & Gauger, Karlstrasse 5, D-21244 Buchholz (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenrichts: 4. Februar 1999 (04.02.99)
(54) Title: POLYALKYLENE GLYCOLS AS LUBRICANTS FOR CO ₂ -BASED REFRIGERATING MACHINES (54) Bezeichnung: POLYALKYLENGLYKOLE ALS SCHMIERMITTEL FÜR CO ₂ -KÄLTEMASCHINEN (57) Abstract <p>Disclosed are fuel compounds containing lubricant based on polyalkylene-glycols, which are suitable for lubricating refrigerating machines, heat pumps and related equipment, for which the fuel required is carbon dioxide.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft Betriebsmittelzusammensetzungen enthaltend Schmiermittel auf Basis von Polyalkylenglykolen, die sich zur Schmierung von Kältemaschinen, Wärmepumpen und verwandter Anlagen, die mit Kohlendioxid als Betriebsmittel betrieben werden, eignen.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Polyalkylen glycols as lubricants for CO₂-based refrigerating machines

The invention relates to compositions of operating materials containing lubricants based on polyalkylene glycols, which are suited for lubricating refrigerating machines, heat pumps and related systems such as air conditioning systems, operated with carbon dioxide as cooling agent.

Carbon dioxide was already used as operating material for refrigerating machines when the modern refrigeration technology era began. Thus, the company Linde built the first compression-type refrigerating machine already in 1881 by using carbon dioxide as cooling agent. Until the mid-century carbon dioxide was still mainly used in ship cooling systems underneath its critical temperature (critical point $T_k=31.4^{\circ}\text{C}$ / $p_k=72.9$ bar). Glycerin was used as lubricating agent. Later, when fluorochlorinated hydrocarbon coolants were introduced, carbon dioxide was hardly used anymore.

The turning away from environment damaging fluorochlorinated hydrocarbons as operating material for refrigerating machines entailed that carbon dioxide is contemplated anew as possible operating material for refrigerating machines. Carbon dioxide is easily and inexpensively available and does not exert any harmful influences on the ozone layer. Carbon dioxide is moreover qualified as operating material for refrigerating machines due to a higher isentropic and volumetric cooling efficiency, compared to fluorochlorinated hydrocarbon operating materials.

Development works with the natural cooling agent CO₂ had only been restarted in the 80ies. First tests showed the technical possibilities of a transcritical, also called supercritical, cyclic carbon dioxide process with pressures of more than 100 bar.

In the meantime, different research institutions have taken up said concept and work at the realization of suited refrigerating systems. At the same time, however, works also continue in the further development of the conventional method in the subcritical range.

In contrast to conventional cooling agents such as fluorine/chlorine or fluorinated hydrocarbons, carbon dioxide as operating material for refrigerating machines requires increased working pressures and working temperatures (for example Δp 's and ΔT 's), which make high demands on sealing materials, movable parts and lubricants. This refers especially to refrigerating machine systems operated in a transcritical cyclic process.

Polyalkylene glycols were already suggested as lubricant for both operating modes (see, for example, Lubricants for Carbon Dioxide; U. Hesse, H.O. Spauschus in Refrigeration Science and Technology, Proceedings, Aarhus Denmark 3-6 Sept. 1996, ISSN 0 151 163).

In a transcritical cyclic process, stages are passed in the course of the compression cycle, in which the carbon dioxide as cooling agent is both, in the subcritical (undercritical) range and in the supercritical (overcritical) range.

CO₂ shows very different behaviors in view of the solubility properties. Subcritical CO₂ is polar, while CO₂ in the supercritical range is more nonpolar. The polyalkylene glycols according to the invention are soluble for higher percentages of mass of lubricant in CO₂ over the entire temperature range from the critical temperature T_k until below

-55°C. With smaller percentages of lubricant the polyalkylene glycols are no longer or only partly soluble in carbon dioxide.

The invention is based on the object to find a selection of possible polyalkylene glycols meeting the following demands on lubricants for CO₂-based refrigerating machines:

- excellent thermal and chemical stability
- very good hydrolytic stability
- very good lubricating properties
- completely mixable in the mixing ratios required for operating machines
- low hygroscopicity
- high compatibility with sealing materials and
- good viscosity/temperature behavior.

This applies to a large extent also to the difficult conditions of the transcritical refrigeration cycle process. Due to the higher pressures and the increased efficiency, refrigerating machines for the transcritical range are constructed at smaller sizes and frequently have small diameters in the conduit systems. This requires a sufficient mobility of the lubricant in the corresponding temperature range.

The following have surprisingly been found to be suited for the solution of said objects: Compositions of operating materials for refrigerating machines, heat pumps and related systems such as air conditioning systems, containing carbon dioxide as cooling agent, wherein the cooling agent preferably substantially consists of carbon dioxide only, and polyalkylene glycols or the mixtures thereof as lubricants consisting of, respectively related to the polymer chain:

- (a) at least 40%, preferably 60%, of the monomer units from monomer units of the type $\text{-}(\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-O-})\text{-}$ and/or $\text{-}(\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O-})\text{-}$, and
- (b) for the remaining rest, substantially of monomer units of the type $\text{-}(\text{-R-O-})\text{-}$ wherein R is a linear or branched saturated alkylene group with 2 to 6 carbon atoms, carrying, if required, 1 to 2 additional oxy groups -O- , and which may be different for each monomer unit.

The polyalkylene glycols have hydrogen, alkyl, aryl, alkylaryl, aryloxy, alkoxy, alkylaryloxy and/or hydroxy end groups (c). The end groups of the alkyl or aryl type have preferably 1 to 8, especially preferably 1 to 4 carbon atoms. In the latter case, said end groups are alkyl and/or alkoxy end groups.

In respect of the polyalkylene glycols according to the invention particularly favorable results in view of high density and good lubricating properties on one hand, and the above-mentioned properties on the other hand, were obtained, if the polyalkylene glycol contains as principal component, namely at least 60%, propylene oxide units (monomer units of type (a)).

The polyalkylene glycols according to the invention are, thus, either homopolymers, namely polypropylene glycol (or polypropylene oxide, respectively), or copolymers,

terpolymers etc. containing, in addition, monomer units of type (b). For this case, the monomer units may have a statistical distribution or a block structure. In another embodiment according to the invention the monomer units of type (b) are contained in the polymer chain at at least 5%. The monomer units of type (b) are preferably ethylene oxide and/or butylene oxide units.

The polyalkylene glycols according to the invention can be produced by conversion of alcohols, including polyalcohols, as starter compounds with alkylene oxides such as ethylene oxide, propylene oxide and/or butylene oxide. The same only have one free hydroxy group left as end group after the conversion. Polyalkylene glycols with only one hydroxy group are preferred over those with two free hydroxy groups.

Especially preferred in view of stability, hygroscopicity and compatibility are polyalkylene glycols which no longer have free hydroxy groups, for example, after another etherification step.

In view of the molecular weights such polyalkylene glycols are preferred, which have medium molecular weights from 400 to 3000 g/mol, particularly preferably from 1000 to 2000 g/mol.

The polyalkylene glycols according to the invention are characterized by densities of more than 940 kg/m^3 , and preferably of even more than 1000 kg/m^3 and, moreover, surprisingly also show the above-mentioned properties required for an application as refrigerating machine oil in combination with carbon dioxide as cooling agent.

It was surprisingly found that the transport of the polyalkylene glycol lubricants with a less favorable solubility back to the compressor is especially well guaranteed, if the density thereof is clearly above the one of the fluid carbon dioxide in this temperature/ pressure range. In such a case, an effective phase separation takes place even under the special conditions in CO_2 -based refrigerating machines, where the polyalkylene glycol according to the invention forms, in correspondence with its higher density, the lower phase and the carbon dioxide forms the upper phase. On the basis of a corresponding system design, a return flow of the polyalkylene glycol to the compressor is thereby guaranteed. This is significant for the mixing ratios of

CO₂-based cooling agent/polyalkylene glycol lubricants, for which a complete solubility of the lubricant in CO₂ is no longer provided.

Polyalkylene glycols having a density of more than 940 kg/m³ are particularly suitable under said conditions. Practical test have shown, however, that those with higher densities of approximately more than 1000 kg/m³ worked even better. This can be explained with a faster precipitation of the polyalkylene glycols according to the invention, if a complete solubility in the carbon dioxide cooling agent is no longer provided.

In addition, common additives may be contained in the operating material compositions such as wear-improving agents, anti-foaming agents, antioxidants such as alkylated phenolic antioxidants like, for example, especially Irganox® L101, viscosity index improving agents, anti-corrosion agents or high-pressure additives, especially like phosphate ester.

Furthermore, the polyalkylene glycols according to the invention may be applied as lubricant in combination with neopentylpolyol esters. Such esters are, for example, described in the German Patent Application DE 197 19 132 of RWE-DEA Aktiengesellschaft für Mineralöl und Chemie, filed on May 7, 1997. Said esters or, respectively, the ester mixture consists preferably of neopentylpolyol esters of the following type:

- (1) an acid component, wherein said acid component
 - (a) in relation to the total carboxylic acid group concentration, consists of at least 40 mol% n-pentane acid, and
 - (b) for the remaining, rest consists of linear or branched C6- to C10-monocarboxylic acids and/or branched C5-monocarboxylic acids, and
- (2) an alcohol component with 4 to 8 hydroxy groups, one, two or three quaternary carbon atoms and 5 to 21, preferably 5 to 15, carbon atoms, wherein the -OH groups of the polyhydroxy alcohol as alcohol component are preferably linked to those

carbon atoms which merely have quaternary carbon atoms in an adjacent position. The polyhydroxy alcohol as alcohol component can further comprise 0 to 4, preferably 0, 1 or 2, ether bridges. Especially preferred is the alcohol component: pentaerythritol and/or dipentaerythritol and/or Tripentaerythritol. In another embodiment the operating material composition contains an ester or an ester mixture, whereof the alcohol component, in relation to the total alcohol group concentration (of the esters), consists of at least 50 mol% of dipentaerythritol and/or tripentaerythritol. Esters with said alcohol groups have proved to be especially favorable in connection with refrigerating machines operated in the transcritical range.

In view of the acid component, also such esters or ester mixtures are preferred independently of each other, whereof the acid component according to (1) (a), in relation to the total carboxylic acid group concentration, consists of at least 60 mol% n-pentane acid; whereof the acid component according to (1) (b) mainly consists of branched monocarboxylic acids, especially preferably of, in relation to the total carboxylic acid group concentration, 5 to 40 mol% of branched monocarboxylic acids. For the latter case, the acid components remaining for the complete esterification of all hydroxy groups consist of linear C5- to C10- monocarboxylic acids. All hydroxy groups of the alcohol component are preferably completely esterified in the ester or the ester mixture. The neopentylglykol esters according to the invention preferably have densities of more than 940 kg/m^3 , typically even more than 1000 kg/m^3 .

According to another embodiment of the invention the polyalkylene glycols according to the invention may be applied as lubricant in combination with neopentylpolyol esters, which mainly have, i.e. > 90 %, preferably approximately 100%, of branched C5- to C10- acid groups, especially preferably branched C8- to C10 acid groups. With regard to the definition of the preferred alcohol groups of said neopentylpolyol esters reference is made to the above paragraph.

The percentage of the polyalkylene glycols according to the invention is preferably at least 20 % by weight, especially preferably at least 40 % by weight in relation to the percentage of the lubricant (i.e. the lubricants without cooling agents and additives) in the operating material composition. The percentage of the neopentylpolyol esters as

lubricant is, when using lubricant mixtures of different families, preferably 20 to 60 % by weight, especially preferably 40 to 60 % by weight, each in relation to the percentage of the lubricant in the operating material composition.

Tests have proved the effectiveness of the polyalkylene glycols according to the invention as lubricant in CO₂-based refrigerating machines. Figure 1, for example, shows the viscosity/vapor pressure temperature behavior of a mixture of carbon dioxide and the polyalkylene glycol Triton GL-220 of DEA Mineralöl AG (polypropylene oxide initiated with butanol).

Pat nt Claims

1. Operating material compositions for refrigerating machines containing carbon dioxide as cooling agent and polyalkylene glycols or the mixtures thereof, wherein the polyalkylene glycols, in relation to the polymer chain, consist of
 - (a) at least 40%, preferably 60%, of the monomer units from monomer units of the type $-(\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-O-})\text{-}$ and/or $-(\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O-})\text{-}$, and
 - (b) for the remaining rest, of monomer units of the type $-(\text{-R-O-})\text{-}$ wherein R is a linear or branched saturated alkylene group with 2 to 6 carbon atoms, carrying, if required, 1 to 2 additional oxy groups (-O-) and which may be different for each monomer unit.
2. Operating material composition according to claim 1, characterized in that the operating material composition contains polyalkylene glycols or the mixtures thereof,
 - (c) which have end groups, being
 - (i) hydrogen and/or hydroxy end groups and/or
 - (ii) alkyl, aryl, alkylaryl, aryloxy, alkoxy and/or alkylaryloxy end groups with 1 to 8, preferably 1 to 4 carbon atoms.
3. Operating material composition according to one of the preceding claims, characterized in that the operating material composition contains polyalkylene glycols or the mixtures thereof, whereof the monomer units of type (b) form at least 5% of the monomer units of the molecule.
4. Operating material composition according to one of the preceding claims, characterized in that the operating material composition contains polyalkylene glycols or the mixtures thereof, whereof the monomer units of type (b) are ethylene oxide and/or butylene oxide or were made thereof.

5. Operating material composition according to one of the preceding claims, characterized in that the operating material composition contains polyalkylene glycols or the mixtures thereof having only one free hydroxyl group per molecule.
6. Operating material composition according to one of claims 1 to 4, characterized in that the operating material composition contains polyalkylene glycols or the mixtures thereof having no free hydroxyl group per molecule.
7. Operating material composition according to one of the preceding claims, characterized in that the operating material composition contains polyalkylene glycols or the mixtures thereof having a medium molecular weight of 400 to 3000 g/mol, especially preferably of 1000 to 2000 g/mol.
8. Operating material composition according to one of the preceding claims; characterized in that the operating material composition further contains esters or an ester mixture, wherein the esters are neopentylpolyol esters.
9. Operating material composition according to claim 8, characterized in that the neopentylpolyol esters consist of
 - (1) an acid component, wherein said acid component
 - (a) in relation to the total carboxylic acid group concentration, consists of at least 40 mol% n-pentane acid, and
 - (b) for the remaining rest, consists of linear or branched C6- to C10-monocarboxylic acids and/or branched C5-monocarboxylic acids, and
 - (2) an alcohol component with 4 to 8 hydroxy groups, one, two or three quaternary carbon atoms, 5 to 21 carbon atoms and 0 to 4 ether bondings.

10. Operating material composition according to claim 8, characterized in that the neopentylpolyol esters consist of
 - (1) a C5- to C10- acid component, wherein said acid component, in relation to the total carboxylic acid group concentration, consists of at least 90 mol% of branched carboxylic acids, and
 - (2) an alcohol component with 4 to 8 hydroxyl groups, one, two or three quaternary carbon atoms, 5 to 21 carbon atoms and 0 to 4 ether bondings.
11. Operating material composition according to one of the preceding claims, characterized in that the operating material composition contains polyalkylene glycols or polyalkylene glycol/ester mixtures, each according to one of the preceding claims, which have a density of more than 940 kg/m^3 , preferably of more than 1000 kg/m^3 .
12. Operating material composition according to one of the preceding claims, characterized in that the operating material composition contains exclusively polyalkylene glycols according to one of claims 1 to 7 or polyalkylene glycol/ester mixtures according to one of claims 8 to 11 as lubricants.
13. Operating material composition according to one of the preceding claims, characterized in that the operating material is controlled in a transcritical cyclic process.
14. Operating material composition according to one of claims 1 to 12, characterized in that the cooling agent is operated exclusively in a subcritical range.
15. Use of the polyalkylene glycols or polyalkylene glycol/ester mixtures according to one of the preceding claims as lubricants in refrigerating machines operated with carbon dioxide.

Fig. 1/2

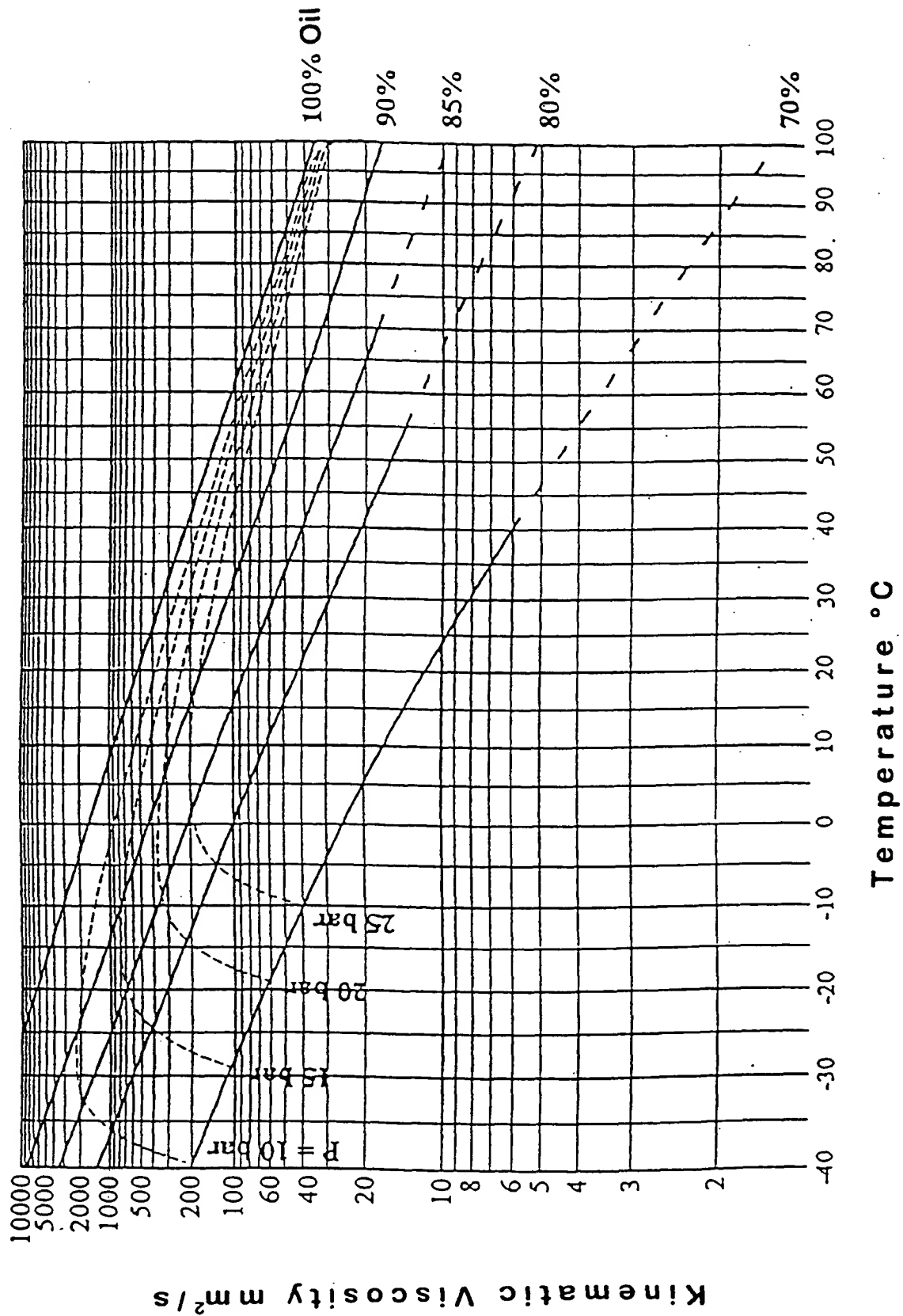
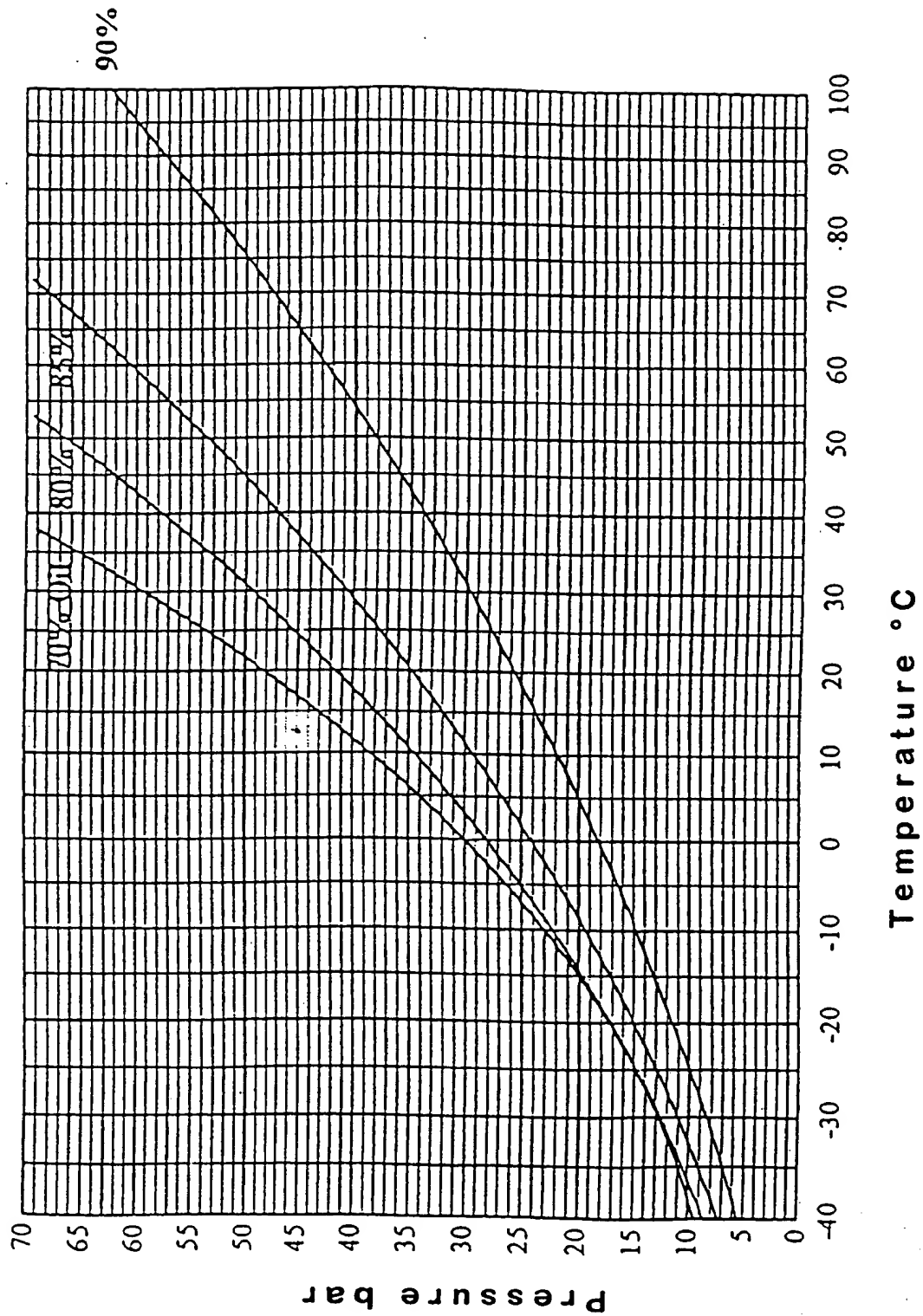


Fig. 2/2



BERICHTIGTES BLATT (REGEL 91)
ISA / EP

PCT

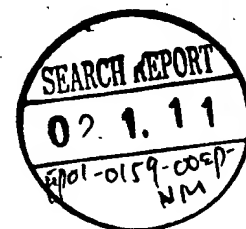
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



4/4

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C10M		A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/50499
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 12. November 1998 (12.11.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE98/01196			(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
(22) Internationales Anmeldedatum: 29. April 1998 (29.04.98)			
(30) Prioritätsdaten: 197 19 132.0 7. Mai 1997 (07.05.97) DE 197 19 430.3 12. Mai 1997 (12.05.97) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): RWE-DEA AKTIENGESELLSCHAFT FÜR MINERALÖL UND CHEMIE [DE/DE]; Überseering 40, D-22297 Hamburg (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FAHL, Jörg [DE/DE]; Vogteistrasse 47, D-21079 Hamburg (DE). PIPE, David, F. [DE/DE]; Dorotheenstrasse 56, D-22301 Hamburg (DE). KNICKMEYER, Reiner [DE/DE]; Beim Schlump 23, D-20144 Hamburg (DE).			
(74) Anwalt: SCHUPFNER, Gerhard, D.; Müller, Schupfner & Gauger, Karlstrasse 5, D-21244 Buchholz (DE).			Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
(54) Title: POLYALKYLENE GLYCOLS AS LUBRICANTS FOR CO ₂ -BASED REFRIGERATING MACHINES			
(54) Bezeichnung: POLYALKYLENGLYKOLE ALS SCHMIERMITTEL FÜR CO ₂ -KÄLTEMASCHINEN			
(57) Abstract <p>Disclosed are fuel compounds containing lubricant based on polyalkylene-glycols, which are suitable for lubricating refrigerating machines, heat pumps and related equipment, for which the fuel required is carbon dioxide.</p>			
(57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft Betriebsmittelzusammensetzungen enthaltend Schmiermittel auf Basis von Polyalkylenglykolen, die sich zur Schmierung von Kältemaschinen, Wärmepumpen und verwandter Anlagen, die mit Kohlendioxid als Betriebsmittel betrieben werden, eignen.</p>			



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Polyalkylenglykole als Schmiermittel für CO₂-Kältemaschinen

Die Erfindung betrifft Betriebsmittelzusammensetzungen enthaltend Schmiermittel
5 auf Basis von Polyalkylenglykolen, die sich zur Schmierung von Kältemaschinen, Wärmepumpen und verwandter Anlagen, wie Klimaanlageanlagen, die mit Kohlendioxid als Kältemittel betrieben werden, eignen.

Kohlendioxid ist bereits zu Beginn der modernen Kältetechnik als Kältemaschi-
10 nen-Betriebsmittel verwendet worden. So baute die Firma Linde bereits im Jahre 1881 die erste Kompressions-Kältemaschine unter Verwendung von Kohlendioxid als Kältemittel. Noch bis zur Mitte dieses Jahrhunderts wurde Kohlendioxid vor-
wiegend in Schiffskälteanlagen unterhalb seiner kritischen Temperatur (kritischer
Punkt $T_k=31,4^\circ\text{C}$ / $p_k=72,9$ bar) eingesetzt. Als Schmiermittel kam Glyzerin zum
15 Einsatz. Später, mit der Einführung der FCKW-Kältemittel, ist Kohlendioxid kaum noch eingesetzt worden.

Der Ausstieg aus umweltschädigenden Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffen (FCKW)
als Kältemaschinen-Betriebsmittel hat dazu geführt, Kohlendioxid als mögliches
20 Betriebsmittel für Kältemaschinen erneut in Betracht zu ziehen. Kohlendioxid ist leicht und günstig verfügbar und übt keinen schädigenden Einfluß auf die Ozon-
schicht aus. Kohlendioxid zeichnet sich als Kältemaschinen-Betriebsmittel weiter-
hin durch eine gegenüber FCKW-Betriebsmitteln höhere isentropische und volu-
metrische Kühl-Effizienz aus.

Erst in den 80er Jahren wurde die Entwicklungsarbeit mit dem natürlichen Käl-
temittel CO₂ wieder aufgenommen. Erste Versuche zeigten die technischen Mög-
lichkeiten eines transkritischen, auch superkritisch genannten, Kohlendioxid-
Kreisprozesses mit Drücken von über 100 bar auf.

Inzwischen haben verschiedene Forschungsstellen dieses Konzept aufgegriffen
und arbeiten an der Realisierung geeigneter Kälteanlagen. Gleichzeitig wird je-
doch auch an der Weiterentwicklung des herkömmlichen Verfahrens im subkriti-
schen Bereich gearbeitet.

Für Kohlendioxid als Kältemaschinenbetriebsmittel sind gegenüber konventionel-
len Kältemitteln wie Fluor/Chlor- oder Fluor-Kohlenwasserstoffen erhöhte Be-

triebsdrücke und Betriebstemperaturen (bzw. Δp 's und ΔT 's) erforderlich, die hohe Anforderungen an Dichtmaterialien, bewegliche Teile und Schmiermittel stellen. Dies gilt insbesondere für Kältemaschinenanlagen, die in einem transkritischen Kreisprozeß betrieben werden.

Als Schmiermittel für beide Verfahrensweisen wurden bereits Polyalkylen-Glykole vorgeschlagen (siehe z.B. Lubricants for Carbon Dioxide; U. Hesse, H.O.Spauschus in Refrigeration Science and Technology, Proceedings, Aarhus Denmark 3-6 Sept. 1996, ISSN 0 151 163).

In einem transkritischen Kreisprozeß werden im Laufe des Kompressionszyklusses Zustände durchlaufen, in denen sich das Kohlendioxid als Kältemittel sowohl im subkritischen (unterkritischen) Bereich als auch im superkritischen (überkritischen) Bereich befindet.

CO₂ verhält sich hinsichtlich der Löslicheitseigenschaften sehr unterschiedlich. Subkritisches CO₂ ist polar, während CO₂ im superkritischen Bereich unpolarer ist. Die erfindungsgemäßen Polyalkylenglykole sind für höhere Massenanteile Schmiermittel in CO₂ über den gesamten Temperaturbereich von der kritischen Temperatur T_k bis unter -55°C löslich. Bei geringeren Anteilen Schmiermittel sind die Polyalkylenglykole nicht mehr oder nur teilweise in Kohlendioxid löslich.

Der Erfindung liegt das Problem zugrunde, eine Auswahl möglicher Polyalkylen-Glykole zu finden, die den folgenden Anforderungen an Schmiermittel für CO₂-Kältemaschinen genügen:

- ausgezeichnete thermische und chemische Stabilität
- sehr gute hydrolytische Stabilität
- sehr gute Schmierungseigenschaften
- komplett mischbar in den für die Betriebsmaschinen notwendigen Mischungsverhältnissen
- eine geringe Hygroskopizität
- hohe Verträglichkeit mit Dichtmaterialien und
- gutes Viskositäts-Temperatur-Verhalten.

Dies gilt im besonderen Maße auch für die erschwerten Bedingungen des transkritischen Kältekreisprozesses. Wegen der höheren Drücke und der erhöhten Effizienz werden Kältemaschinen für den transkritischen Bereich kleiner ausgelegt und

weisen oft geringe Durchmesser in den Leitungssystemen auf. Dies erfordert eine ausreichende Mobilität des Schmiermittels im entsprechenden Temperaturbereich.

Überraschend haben sich zur Lösung dieser Aufgaben als geeignet erwiesen:

Betriebsmittelzusammensetzungen für Kältemaschinen, Wärmepumpen und verwandte Anlagen, wie Klimaanlageanlagen, enthaltend Kohlendioxid als Kältemittel, wobei das Kältemittel vorzugsweise im wesentlichen ausschließlich aus Kohlendioxid besteht, und Polyalkylenglykole bzw. deren Gemische als Schmiermittel bestehend aus, jeweils bezogen auf die Polymerkette:

- (a) zu mindestens 40%, vorzugsweise 60 %, der Monomereinheiten aus Monomereinheiten des Typs $-(\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-O-})\text{-}$ und/oder $-(\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O-})\text{-}$ und
- (b) zum verbleibenden Rest im wesentlichen aus Monomereinheiten des Typs $-(\text{-R-O-})\text{-}$, wobei R eine lineare oder verzweigte, gesättigte Alkylengruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ist, ggf. 1 bis 2 weitere Oxy-Gruppen (-O-) tragen kann und für jede Monomereinheit verschieden sein kann.

Die Polyalkylenglykole weisen Wasserstoff-, Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Aryloxy-, Alkoxy-, Alkylaryloxy- und/oder Hydroxy-Endgruppen (c) auf. Die Endgruppen vom Alkyl- oder Aryl-Typ haben bevorzugt 1 bis 8, besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatome. Für letzteren Fall sind dieses Alkyl- und/oder Alkoxy-Endgruppen.

Für die erfindungsgemäßen Polyalkylenglykole werden besonders gute Ergebnisse hinsichtlich hoher Dichte und guten Schmiereigenschaften einerseits und den oben aufgeführten Eigenschaften andererseits erzielt, wenn das Polyalkylenglykol als Hauptkomponente, nämlich zu mindestens 60%, Propylenoxid-Einheiten (Monomereinheiten des Typs (a)) enthält.

Die erfindungsgemäßen Polyalkylenglykole sind somit entweder Homopolymere, nämlich Polypropylenglykol (bzw. Polypropylenoxid), oder Copolymere, Terpolymere usw. enthaltend weiterhin Monomereinheiten des Typs (b). Für diesem Fall können die Monomereinheiten eine statistische Verteilung oder eine Blockstruktur aufweisen. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung sind die Monomereinheiten des Typs (b) zu mindestens 5 % in der Polymerkette enthalten. Die Monomereinheiten des Typs (b) sind bevorzugt Ethylenoxid- und/oder Butylenoxid-Einheiten.

Die erfindungsgemäßen Polyalkylenglykole können durch Umsetzung von Alkoholen, einschließlich der Polyalkohole, als Starterverbindungen mit Alkylenoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid hergestellt werden. Diese weisen nach der Umsetzung nur noch eine freie Hydroxygruppe als Endgruppe auf. Polyalkylenglykole mit nur einer Hydroxygruppe sind gegenüber denen mit zwei freien Hydroxygruppen bevorzugt.

Besonders bevorzugt hinsichtlich der Stabilität, Hygroskopizität und Kompatibilität sind Polyalkylenglykole, die z.B. nach einem weiteren Veretherungsschritt keine freien Hydroxygruppen mehr aufweisen.

Hinsichtlich der Molekulargewichte sind solche Polyalkylenglykole bevorzugt, die mittlere Molekulargewichte von 400 bis 3000 g/mol, besonders bevorzugt von 1000 bis 2000 g/mol aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Polyalkylenglykole zeichnen sich durch Dichten von über 940 kg/m³, und vorzugsweise sogar über 1000 kg/m³, aus und besitzen darüber hinaus überraschend auch die oben aufgeführten Eigenschaften, die für einen Einsatz als Kältemaschinenöl in Kombination mit Kohlendioxid als Kältemittel erforderlich sind.

Überraschend wurde festgestellt, daß der Rücktransport der Polyalkylenglykol-Schmiermittel zum Kompressor bei weniger guter Löslichkeit dann besonders gut gewährleistet ist, wenn ihre Dichte deutlich über der des flüssigen Kohlendioxids in diesem Temperatur-/ Druckbereich liegt. In einem solchen Falle findet sogar unter den besonderen Bedingungen in CO₂-Kältemaschinen eine effektive Phasentrennung statt, bei der das erfindungsgemäße Polyalkylenglykol entsprechend seiner höheren Dichte die untere, das Kohlendioxid die obere Phase bildet. Ein Rückfluß des Polyalkylenglykols zum Kompressor ist somit bei entsprechendem Anlagendesign gewährleistet. Dies ist für die Mischungsverhältnisse CO₂-Kältemittel/Polyalkylenglykol-Schmiermittels wichtig, für die eine vollständige Löslichkeit des Schmiermittels in CO₂ nicht mehr gegeben ist.

Polyalkylenglykole mit einer Dichte von über 940 kg/m³ sind unter diesen Verhältnissen besonders geeignet. Praktische Versuche haben aber ergeben, daß solche mit höheren Dichten, über etwa 1000 kg/m³ noch besser funktionierten. Dies

kann mit einem schnelleren Absetzen der erfindungsgemäßen Polyalkylenglykole erklärt werden, wenn eine vollständige Löslichkeit im Kohlendioxid-Kältemittel nicht mehr gegeben ist.

5 Zusätzlich können in der Betriebsmittelzusammensetzungen übliche Additive wie Verschleißverbesserer, Anti-Schaummittel, Antioxidantien, wie alkylierte phenolische Antioxidantien wie z.B. insbesondere Irganox® L101, Viskositätsindex-Verbesserer, Korrosionsschutzmittel oder auch Hochdruck-Additive, wie insbesondere Phosphat-Ester, enthalten sein.

10 Weiterhin können die erfindungsgemäßen Polyalkylenglykole zusammen mit Neopentylpolyolestern als Schmiermittel eingesetzt werden. Solche Ester sind beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 197 19 132 der RWE-DEA Aktiengesellschaft für Mineralöl und Chemie, eingereicht am 07.05.1997, ausgewiesen. Diese Ester bzw. das Estergemisch besteht vorzugsweise aus Neopentylpolyolestern der folgenden Art:

- 15 (1) einer Säurekomponente, wobei die Säurekomponente,
(a) bezogen auf die Gesamtcarbonsäuregruppenkonzentration, aus mindestens 40 mol% n-Pentansäure besteht und
20 (b) zu dem verbleibenden Rest aus linearen oder verzweigten C6- bis C10- Monocarbonsäuren und / oder verzweigten C5- Monocarbonsäuren besteht, und
(2) einer Alkoholkomponente mit 4 bis 8 Hydroxygruppen, einem, zwei oder drei quartären Kohlenstoffatomen und 5 bis 21 , vorzugsweise 5 bis 15, Kohlenstoffatomen, wobei die -OH-Gruppen des Polyhydroxyalkohols als Alkoholkomponente vorzugsweise mit solchen Kohlenstoffatomen verbunden sind, die ihrerseits lediglich quartäre Kohlenstoffatome in Nachbarstellung aufweisen. Der Polyhydroxyalkohol als Alkoholkomponente kann weiterhin 0 bis 4, bevorzugt 0 , 1 oder 2, Etherbrücken enthalten. Besonders bevorzugt ist die Alkoholkomponente: Pentaerythritol und / oder Dipentaerythritol und / oder Tripentaerythritol. In einer weiteren Ausgestaltung enthält die Betriebsmittelzusammensetzung einen Ester oder ein Estergemisch, dessen Alkoholkomponente bezogen auf die Gesamtalkoholgruppenkonzentration (der Ester) zu mindestens 50 mol% aus Dipentaerythritol und / oder Tripentaerythritol besteht. Ester mit diesen Alkoholgruppen haben sich insbesondere für Kältemaschinen, die im transkritischen Bereich betrieben werden, bewährt.
- 25
30
35

Hinsichtlich der Säurekomponente gelten auch unabhängig voneinander solche Ester oder Estergemisch als bevorzugt, deren Säurekomponente nach (1)(a) bezogen auf die Gesamtcarbonsäuregruppenkonzentration aus mindestens 60 mol% n-Pentansäure besteht; deren Säurekomponente nach (1)(b) überwiegend aus verzweigter Monocarbonsäuren, besonders bevorzugt aus, bezogen auf die Gesamtcarbonsäuregruppenkonzentration, aus 5 bis 40 mol% verzweigter Monocarbonsäuren besteht. Für letzteren Fall bestehen die zur vollständigen Veresterung aller Hydroxygruppen verbleibenden Säurekomponenten aus linearen C5- bis C10-Monocarbonsäuren. Vorzugsweise sind in dem Ester oder dem Estergemisch alle Hydroxygruppen der Alkoholkomponente vollständig verestert. Die erfindungsgemäßen Neopentylglykolester weisen bevorzugt Dichten über 940 kg/m³, in der Regel sogar über 1000 kg/m³.

Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung können die erfindungsgemäßen Polyalkylenglykole zusammen mit Neopentylpolyolestern als Schmiermittel eingesetzt werden, welche überwiegend, d.h. zu größer 90 %, vorzugsweise zu etwa 100 %, verzweigte C5- bis C10- Säure-Gruppen, besonders bevorzugt verzweigte C8- bis C10- Säure-Gruppen, aufweisen. Bezüglich der Definition der bevorzugten Alkoholgruppen dieser Neopentylpolyolester wird auf den obigen Absatz Bezug genommen.

Der Anteil der erfindungsgemäßen Polyalkylenglykole beträgt vorzugsweise mindestens 20 Gew.%, besonders bevorzugt mindestens 40 Gew.%, bezogen auf den Schmiermittel-Anteil (d.h. die Schmiermittel ohne Kältemittel und Additive) in der Betriebsmittelzusammensetzung. Der Anteil der Neopentylpolyolester als Schmiermittel beträgt bei Einsatz von Schmiermittelgemischen unterschiedlicher Verbindungsklassen vorzugsweise 20 bis 60 Gew.%, besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.%, jeweils bezogen auf den Schmiermittel - Anteil in der Betriebsmittelzusammensetzung.

Versuche haben die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Polyalkylenglykole als Schmiermittel in CO₂-Kältemaschinen unter Beweis gestellt. Der Figur 1 kann beispielsweise das Viskositäts-/Dampfdruck- Temperaturverhalten eines Gemisches aus Kohlendioxid und dem Polyalkylenglykol Triton GL-220 der DEA Mineraloel AG (Butanol gestartetes Polypropylenoxid) entnommen werden.

Patentansprüche

1. Betriebsmittelzusammensetzungen für Kältemaschinen enthaltend Kohlendioxid als Kältemittel und Polyalkylenglykole bzw. deren Gemische, wobei die Polyalkylenglykole bezogen auf die Polymerkette bestehen aus
- (a) zu mindestens 40%, vorzugsweise mindestens 60 %, der Monomereinheiten aus Monomereinheiten des Typs $\text{-}(\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-O-})\text{-}$ und/oder $\text{-}(\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O-})\text{-}$ und
- (b) zum verbleibenden Rest aus Monomereinheiten des Typs $\text{-}(\text{-R-O-})\text{-}$, wobei R eine lineare oder verzweigte, gesättigte Alkylgruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ist, gegebenenfalls 1 bis 2 weitere Oxy-Gruppen -O- trägt und für jede Monomereinheit verschieden sein kann.
2. Betriebsmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Betriebsmittelzusammensetzung Polyalkylenglykole bzw. deren Gemische enthalten,
- (c) die Endgruppen aufweisen, die
- (i) Wasserstoff und/oder Hydroxy-Endgruppen und/oder
- (ii) Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Aryloxy-, Alkoxy-, und/oder Alkylaryloxy-Endgruppen mit 1 bis 8, vorzugsweise 1 oder 4 Kohlenstoffatomen sind.
3. Betriebsmittelzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Betriebsmittelzusammensetzung Polyalkylenglykole bzw. deren Gemische enthalten, deren Monomereinheiten des Typs (b) mindestens 5% der Monomereinheiten des Moleküls ausmachen.
4. Betriebsmittelzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Betriebsmittelzusammensetzung Polyalkylenglykole bzw. deren Gemische enthalten, deren Monomereinheiten des Typs (b) Ethylenoxid- und/oder Butylenoxid-Einheiten sind bzw. daraus hergestellt wurden.

5. Betriebsmittelzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Betriebsmittelzusammensetzung Polyalkylenglykole bzw. deren Gemische enthält, die pro Molekül nur eine freie Hydroxygruppe aufweisen.

6. Betriebsmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Betriebsmittelzusammensetzung Polyalkylenglykole bzw. deren Gemische enthält, die pro Molekül keine freien Hydroxygruppe aufweisen.

7. Betriebsmittelzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Betriebsmittelzusammensetzung Polyalkylenglykole bzw. deren Gemische enthält, die ein mittleres Molekulargewicht von 400 bis 3000 g/mol, besonders bevorzugt von 1000 bis 2000 g/mol aufweisen.

8. Betriebsmittelzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Betriebsmittelzusammensetzung weiterhin Ester oder ein Estergemisch enthält, wobei die Ester Neopentylpolyolester sind.

9. Betriebsmittelzusammensetzung gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Neopentylpolyolester bestehen aus

(1) einer Säurekomponente, wobei die Säurekomponente,

(a) bezogen auf die Gesamtcarbonsäuregruppenkonzentration, aus mindestens 40 mol% n-Pentansäure besteht und

(b) zu dem verbleibenden Rest aus linearen oder verzweigten C6- bis C10- Monocarbonsäuren und/oder verzweigten C5 - Monocarbonsäuren besteht, und

(2) einer Alkoholkomponente mit 4 bis 8 Hydroxygruppen, einem, zwei oder drei quartären Kohlenstoffatomen, 5 bis 21 Kohlenstoffatomen und 0 bis 4 Ether-Bindungen.

10. Betriebsmittelzusammensetzung gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Neopentylpolyolester bestehen aus

- (1) einer C5- bis C10- Säurekomponente, wobei die Säurekomponente, bezogen auf die Gesamtcarbonsäuregruppenkonzentration, aus mindestens 90 mol% verzweigten Carbonsäuren besteht, und
- (2) einer Alkoholkomponente mit 4 bis 8 Hydroxygruppen, einem, zwei oder drei quartären Kohlenstoffatomen, 5 bis 21 Kohlenstoffatomen und 0 bis 4 Ether-Bindungen.

11. Betriebsmittelzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Betriebsmittelzusammensetzung Polyalkylenglykole oder Polyalkylenglykol/Ester-Gemische, jeweils nach einem der vorhergehenden Ansprüche, enthält, die eine Dichte von über 940 kg/m³, vorzugsweise über 1000 kg/m³ aufweisen.

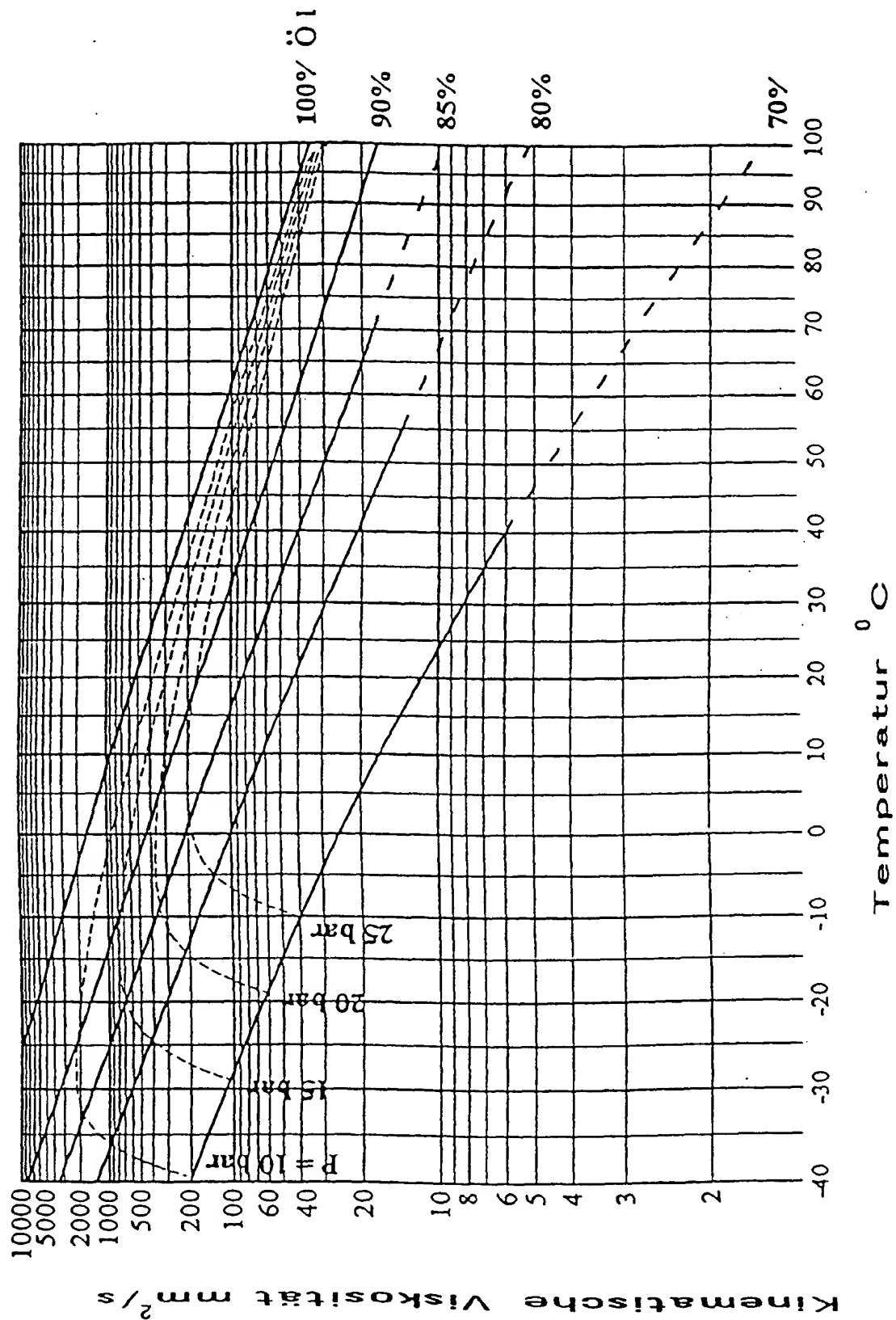
12. Betriebsmittelzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß die Betriebsmittelzusammensetzung ausschließlich Polyalkylenglykole nach einem der Ansprüche 1 bis 7 oder Polyalkylenglykol/Ester-Gemische nach einem der Ansprüche 8 bis 11 als Schmiermittel enthält.

13. Betriebsmittelzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Betriebsmittel in einem transkritischen Kreisprozeß geführt wird.

14. Betriebsmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Kältemittel ausschließlich in einem subkritischen Bereich betrieben wird.

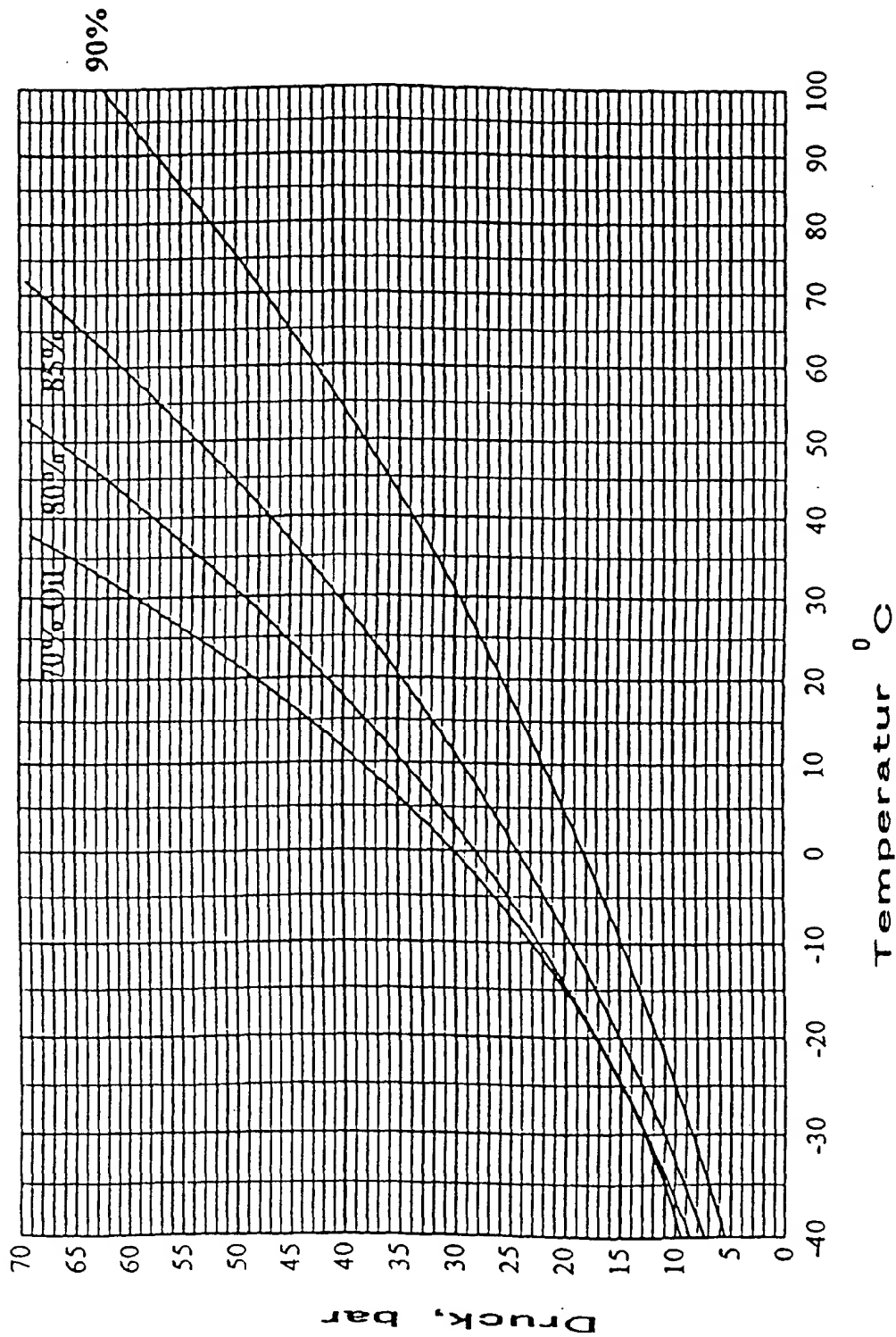
15. Verwendung der Polyalkylenglykole oder Polyalkylenglykol/Ester-Gemische gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche als Schmiermittel in Kältemaschinen, die mit Kohlendioxid betrieben werden.

Fig. 1/2



BERICHTIGTES BLATT (REGEL 91)
ISA / EP

Fig. 2/2



BERICHTIGTES BLATT (REGEL 91)
ISA / EP

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C10M107/34 C10M111/04 C10M171/00 C09K5/04
 //(C10M111/04, 105:38, 107:34), C10N40:30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C10M C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	"Lubricants for carbon dioxide"; U.Hesse, H.O.Spauschus in "Refrigeration Science and Technology", Proceedings, Aarhus (DK), 3-6 Sept. 1996, ISSN 0151 1637. XP002081402 cited in the application see the whole document ---	1-12, 15
Y	EP 0 421 765 A (TONEN CORP) 10 April 1991 see page 3, line 19 - page 4, line 33 ---	1-7, 11, 12, 15
Y	EP 0 017 072 A (DOW CHEMICAL CO) 15 October 1980 see page 2, line 13 - page 3, line 13 see page 3, line 20 - page 5, line 9 --- -/--	8-12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 October 1998

Date of mailing of the international search report

04/11/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rotsaert, L

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 098, no. 006, 30 April 1998 & JP 10 046169 A (IDEMITSU KOSAN CO LTD), 17 February 1998 see abstract</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 98/01196

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0421765 A	10-04-1991	JP 2673587 B	05-11-1997
		JP 3121195 A	23-05-1991
EP 0017072 A	15-10-1980	AU 536786 B	24-05-1984
		AU 5670880 A	09-10-1980
		CA 1139295 A	11-01-1983
		JP 1672406 C	12-06-1992
		JP 3029837 B	25-04-1991
		JP 55133489 A	17-10-1980
		US 4302343 A	24-11-1981

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C10M107/34 C10M111/04 C10M171/00 C09K5/04 //(C10M111/04,105:38,107:34),C10N40:30		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C10M C09K		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	"Lubricants for carbon dioxide"; U.Hesse, H.O.Spauschus in "Refrigeration Science and Technology", Proceedings, Aarhus (DK),3-6Sept.1996, ISSN 0151 1637. XP002081402 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-12,15
Y	EP 0 421 765 A (TONEN CORP) 10. April 1991 siehe Seite 3, Zeile 19 - Seite 4, Zeile 33 ---	1-7,11, 12,15
Y	EP 0 017 072 A (DOW CHEMICAL CO) 15. Oktober 1980 siehe Seite 2, Zeile 13 - Seite 3, Zeile 13 siehe Seite 3, Zeile 20 - Seite 5, Zeile 9 --- -/--	8-12
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
20. Oktober 1998		04/11/1998
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Rotsaert, L

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 098, no. 006, 30. April 1998 & JP 10 046169 A (IDEMITSU KOSAN CO LTD), 17. Februar 1998 siehe Zusammenfassung -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die derselben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 98/01196

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0421765	A	10-04-1991	JP	2673587 B	05-11-1997
			JP	3121195 A	23-05-1991
EP 0017072	A	15-10-1980	AU	536786 B	24-05-1984
			AU	5670880 A	09-10-1980
			CA	1139295 A	11-01-1983
			JP	1672406 C	12-06-1992
			JP	3029837 B	25-04-1991
			JP	55133489 A	17-10-1980
			US	4302343 A	24-11-1981